

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-251871  
(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

C23C 30/00  
C23C 4/10  
C23C 28/04  
H01L 21/205  
H01L 21/3065  
// C01B 31/36  
H01L 21/02

(21)Application number : 09-334916  
(22)Date of filing : 19.11.1997

(71)Applicant : APPLIED MATERIALS INC  
(72)Inventor : SHIH HONG  
HAN NIANCI  
MAK STEVE S Y  
YIN GERALD ZHEYAO

(30)Priority

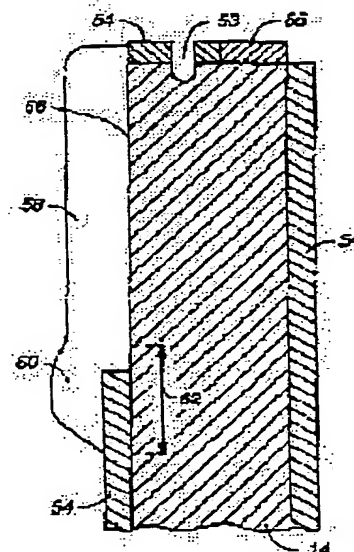
Priority number : 96 770092 Priority date : 19.12.1996 Priority country : US

## (54) BORON CARBIDE PARTS FOR PLASMA REACTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent corrosion of a chamber by plasma by constituting the wall surfaces and other parts in a plasma reactor of composite constituting bodies formed by coating substrates of an aluminum base with boron carbide.

SOLUTION: Oxide on the aluminum surfaces is removed and the boron carbide is thermally sprayed thereto. The boron carbide is preferably B<sub>4</sub>C. The annular zone 56 of an upper housing 14 constituting the wall surfaces in the plasma reactor is concealed by a mask and the anodically oxidized coating 54 of the annular zone 56 is removed by grit blasting. The B<sub>4</sub>C is thermally sprayed to the annular zone 56 and to the side slightly outer than the same to form the B<sub>4</sub>C layer 58 on the upper housing 14. Since the B<sub>4</sub>C has resistance to high-density BCl<sub>3</sub> plasma, the thickness of the thermal spraying coating suffices with 125 to 250 $\mu$ m. The aluminium is soft and, therefor, the B<sub>4</sub>C layer 58 adheres securely to the aluminum.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251871

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 2 3 C 30/00  
4/10  
28/04  
H 0 1 L 21/205  
21/3065

識別記号

F I  
C 2 3 C 30/00  
4/10  
28/04  
H 0 1 L 21/205  
C 0 1 B 31/36  
Z

審査請求 未請求 請求項の数44 FD (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-334916  
(22) 出願日 平成9年(1997)11月19日  
(31) 優先権主張番号 08/770092  
(32) 優先日 1996年12月19日  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

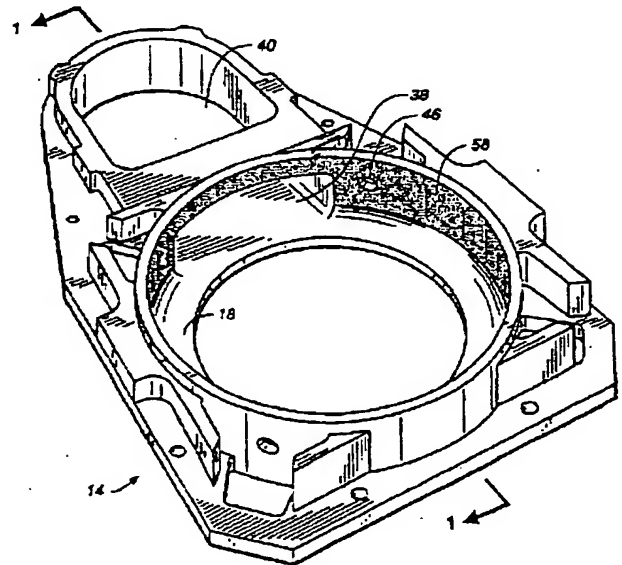
(71) 出願人 390040660  
アプライド マテリアルズ インコーポレ  
イテッド  
APPLIED MATERIALS, I  
NCORPORATED  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州  
95064 サンタ クララ パウアーズ ア  
ベニュー 3050  
(72) 発明者 ホング シー  
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
ウエスト コヴィナ, アブラソ レーン  
2125  
(74) 代理人 弁理士 長谷川 芳樹 (外4名)  
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマリアクタ用ボロンカーバイド部品

(57) 【要約】

【課題】 プラズマリアクタ内の壁面その他の部品のための耐性を有する材料。

【解決手段】 プラズマリアクタ内の壁面その他の部品は少なくとも、ボロンカーバイド (好ましくは B<sub>4</sub>C) で構成される、プラズマに面する表面部を有している。ここでボロンカーバイドは、バルク材料であってもよく、あるいは裸の部材にコーティングした表面層であってもよい。ボロンカーバイドは熱スプレーないし溶射によるものが有利である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コンポジット構造体であって、アルミニウムベースの基板と、前記基板の上にコーティングされたボロンカーバイドの層とを有する構造体。

【請求項2】 前記層が、 $B_4C$ を備える請求項1に記載の構造体。

【請求項3】 前記層が、 $B_4C$ の粒子を備える請求項1に記載の構造体。

【請求項4】 前記層が、 $B_4C$ と $B_{13}C_3$ との間の組成を有する請求項1に記載の構造体。

【請求項5】 前記層が、硼素に対して14~30%の炭素を備える請求項1に記載の構造体。

【請求項6】 前記層が、硼素に対して14~30%の炭素を備える請求項5に記載の構造体。

【請求項7】 前記基板と前記ボロンカーバイドの層との間に陽極酸化物の層を更に備える請求項1に記載の構造体。

【請求項8】 前記陽極酸化物層の下の前記基板が荒れ加工されている請求項7に記載の構造体。

【請求項9】 前記基板の少なくとも一部の上に陽極酸化物の層を更に備える請求項1に記載の構造体。

【請求項10】 前記陽極酸化物層が前記基板の第1の部分の上のみにあり、前記ボロンカーバイド層が前記基板の第2の部分の上にある請求項9に記載の構造体。

【請求項11】 前記ボロンカーバイド層が、前記基板の前記第2の部分の上と、前記陽極酸化物層のうち前記基板の前記第2の部分に隣接する部分の両方の上にある請求項10に記載の構造体。

【請求項12】 前記基板の、前記第1の部分と前記第2の部分の間の遷移部を含む部分が、荒れ加工されている請求項11に記載の構造体。

【請求項13】 プラズマリアクタ内に含まれ、ボロンカーバイドの表面部を備える部品。

【請求項14】 前記部品が、基板と、前記ボロンカーバイドでコーティングされた表面とを備える請求項13に記載の部品。

【請求項15】 前記部品が、 $B_4C$ を備える請求項14に記載の部品。

【請求項16】 前記基板が、アルミニウムを備える請求項14に記載の部品。

【請求項17】 前記基板が、グラファイトを備える請求項14に記載の部品。

【請求項18】 前記部品が、焼結ボロンカーバイドを備える請求項14に記載の部品。

【請求項19】 前記部品が、バルクのボロンカーバイド部材を備える請求項14に記載の部品。

【請求項20】 プロセスガス用の流入口を少なくとも1つ備え、該プロセスガスを励起してプラズマとするためのエネルギーを受容することができる真空チャンバと、

該プラズマに面し、ボロンカーバイドを備える、前記チャンバ内部の部品とを備えるプラズマチャンバ。

【請求項21】 前記部品が、 $B_4C$ を備える表面部分を備える請求項20に記載のプラズマチャンバ。

【請求項22】 前記真空チャンバが、ボロンカーバイドの前記部品を備える請求項20に記載のプラズマチャンバ。

【請求項23】 前記部品が、基板と、その上にコーティングされ前記ボロンカーバイドを備える表面とを備える請求項20に記載のプラズマチャンバ。

【請求項24】 前記部品が、バルクのボロンカーバイド部材を備える請求項20に記載のプラズマチャンバ。

【請求項25】 前記バルクボロンカーバイド部材が、焼結ボロンカーバイドを備える請求項24に記載のプラズマチャンバ。

【請求項26】 該プラズマによる処理のために前記真空チャンバの中に選択的に挿入される基板を支持するための基板支持体を更に備える請求項20に記載のプラズマチャンバ。

【請求項27】 アルミニウムベース部材のコーティングを形成する方法であって、アルミニウムを備える基板の上に、ボロンカーバイドを備える層を堆積させるステップを備える方法。

【請求項28】 前記基板の材料が、アルミニウムとアルミニウムアロイとから成る群より選択される請求項27に記載の方法。

【請求項29】 前記堆積のステップが、前記基板の上に前記層を溶射により形成する工程を備える請求項27に記載の方法。

【請求項30】 前記方法が、化学気相堆積を含む請求項27に記載の方法。

【請求項31】 前記方法が、表面改質を含む請求項27に記載の方法。

【請求項32】 前記表面を空く2.5 $\mu m$ の荒さに荒れ加工するステップを更に備える請求項27に記載の方法。

【請求項33】 前記基板と前記層の間にアルミニウム自然酸化物のみが介在する請求項27に記載の方法。

【請求項34】 前記基板を陽極酸化して陽極酸化物層を形成するステップを更に備え、前記堆積のステップではボロンカーバイドを備えた層を前記陽極酸化物層の上に堆積させる請求項27に記載の方法。

【請求項35】 前記陽極酸化のステップを行う前に、前記基板の荒れ加工を行うステップを更に備える請求項34に記載の方法。

【請求項36】 アルミニウムベースの基板の上に層を形成するための方法であって、アルミニウムベースの部材の少なくとも第1の部分を荒れ加工するステップと、

前記アルミニウムベース部材を陽極酸化して陽極酸化層

を形成するステップと、  
ボロンカーバイドを備える層を堆積させるステップとを  
備える方法。

【請求項37】 前記部材のうちで前記第1の部分に隣  
接する第2の部分から、前記陽極酸化物を除去するステ  
ップを更に備え、荒れ加工された前記第1の部分は、前  
記陽極酸化物のうち前記除去のステップにより残された  
部分の下まで伸びる請求項36に記載の方法。

【請求項38】 ボロンカーバイドを備える内面を有する  
プラズマ反応チャンバを与えるステップと、  
前記プラズマ反応チャンバ内で処理すべきワークピース  
を載置するステップと、  
前記プラズマ反応チャンバ内に処理ガスを注入するステ  
ップと、  
前記プラズマ反応チャンバに電気エネルギーを結合させ  
て前記処理ガスからプラズマを生成し、前記ワークピー  
スを処理するステップとを備えるプラズマ処理の方法。

【請求項39】 前記処理ガスが、塩素を備える請求項  
38に記載の方法。

【請求項40】 前記処理ガスが、三塩化硼素を備える  
請求項39に記載の方法。

【請求項41】 前記チャンバの前記内面が、該プラズ  
マに面し、且つ、B<sub>4</sub>Cを備える請求項38に記載の方  
法。

【請求項42】 プロセスガス用の流入口を少なくとも1  
つ備え、該プロセスガスを励起してプラズマとするため  
のエネルギーを受容することができる真空チャンバと、  
該プラズマに面し、窒化珪素を備える、前記チャンバ内  
部でチャンバ自身の一部を成す部品とを備えるプラズマ  
チャンバ。

【請求項43】 前記部品が、基板と、前記窒化珪素の  
表面コーティングとを備える請求項42に記載のプラズ  
マチャンバ。

【請求項44】 前記部品が、前記窒化珪素のバルク部分  
を備える請求項42に記載のプラズマチャンバ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、概説的にはプラズ  
マリアクタ及びその動作に関する。具体的には、エッチ  
ングリアクタ内でプラズマに直面するチャンバ部品の組  
成、特にボロンカーバイド製のものに関する。

【0002】

【従来の技術】ドライプラズマエッチングは、部分的に  
現像された半導体集積回路を有するシリコンウエハ上  
において表面形状をエッチングするために用いられる好ま  
しいプロセスである。代表的には、1つ以上の平坦な層  
を基板の所定の場所に堆積し、フォトレジストマスク又  
はハードマスクの層をこの平坦な層の上に堆積し、パタ  
ーニングを行ってアパーチャを残し、この部分が平坦層  
の中での露出部分となる。エッチングリアクタに供給さ

れたエッチングガスを励起してプラズマ状態を作り、こ  
れが平坦層のマスクから露出している部分に作用して、  
この露出部分が除去される。このプラズマエッチングプ  
ロセスは、サイズの小さな表面形状の画成に非常に有効  
で、しかも有害な粒子の発生が少ないことが証明されて  
きた。

【0003】エッチングの分野は通常、シリコンエッチ  
ング、酸化物エッチング、メタルエッチングに分けるこ  
とができる。このそれぞれについて、好ましい化学系が  
用いられ、また、独自の問題点を有している。しかし、  
多くの問題点はこれらのエッチングに共通であり、それ  
ぞれのエッチング専用に用いるためのエッチングチャン  
バ同士は、相互に類似している傾向がある。

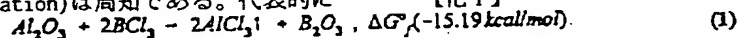
【0004】最も普及しているメタルエッチングの用途  
には、層間誘電体（インターレイヤーダイエレクトリック）  
の上に堆積させたアルミニウムないしアルミニウム  
アロイの層に相互間接続ないしインターコネクト（及び  
これに付随するコンタクト又はバイア）を形成する工程  
が挙げられる。略平坦なアルミニウム層を層間誘電体の  
上及びコンタクトホール又はバイアホールの中に堆積さ  
せた後、フォトマスクを堆積し、アルミニウム層の上に  
輪郭を形成する。次いで、プラズマエッチングチャンバ  
内にエッチングガスを導入し、これを励起してプラズマ  
状態とする。塩素をベースとする化学系がアルミニウム  
のエッチングに有効であることは、以前から知られてい  
る。例えば、Xiaobing らの米国特許第5, 387, 5  
56号を参照することができる。塩化水素ガス（HCl）  
は、典型的な塩素ベースのエッチャントである。し  
かし今では、HClが最適なアルミニウムエッチャント  
であるとは認識されていない。

【0005】アルミニウムは自身の上にアルミナ自然酸  
化物（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）の層や、エッチングしようとする金属  
アルミニウムの上に残留物を形成する関連する材料の層  
を高い速度で形成する。アルミナは非常に安定な物質で  
あり、HClをもってしても還元による破壊に耐性を有  
している。この理由から、アルミニウムやアルミニウム  
アロイのエッチングにはBCl<sub>3</sub>がしばしば用いられる  
（HClやCl<sub>2</sub>と共に用いられることもしばしばであ  
る）。Wang らの米国特許第5, 219, 485号で  
は、シリサイド（珪化物）のエッチングによる残留物を  
防止するため、これと同様の化学系を珪化物のエッチン  
グに用いている。

【0006】しかし、チャンバは経済的な理由からアル  
ミニウム製であることが多く（例えば、アロイA160  
61-T6製）、このため、BCl<sub>3</sub>のごとき強力なエ  
ッチャントを用いれば問題が生じてしまう。また、起こ  
り得る問題として、本体がアルミニウムであるチャンバ  
をアルミニウムエッチングに用いた場合、基板のアルミ  
ニウム部分のエッチングとチャンバ本体のエッチングを  
バランスさせる必要がある事が挙げられる。アルミニウ

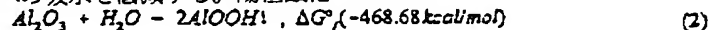
ムチャンバがエッチングされればアルミニウムベースの粒子を発生させ、これがウエハ上に落ちて損傷を与え集積回路の収率を低下させるという事に較べれば、アルミニウムチャンバが物理的に完全であるという事はさほど重要ではない。即ち、アルミニウムエッチングに用いるためのプラズマリアクタ内のチャンバ壁は、ムクのアルミニウムである必要はない。

【0007】このような理由から、メタルエッチング用のプラズマリアクタの壁を耐エッチング性のコーティング材でコーティングすることが知られている。米国特許第5,268,20号において、Steiger はこのようなアプローチについて記載しており、そこでは、導電性の水素含有コート層の保護コーティングをアルミニウム壁に堆積している。これとは別の更に代表的なアプローチとしては、アルミニウム本体をアルミナ表層でコーティングすることが挙げられる。このアルミナ表層コーティングは通常、アルミニウム層を陽極酸化して上に層を形成することにより行われる。ムクのアルミニウムは、高い速度で自然酸化物  $Al_2O_3$  を厚さ約2.5nmに形成する。しかし、そこから酸化物の厚さを増やそうとして、アルミニウム酸化物が堅固であるためすぐに阻害されてしまう。アルミニウム本体の電解陽極酸化を行えば、容易にアルミナの厚さを25~75 $\mu m$ まで増やすことができる。アルミニウムやアルミニウムベースのアロイの陽極酸化(anodization)は周知である。代表的に

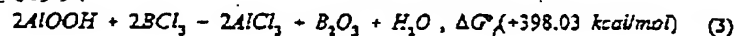


ここで、 $\Delta G^\circ_f$  は反応のギブズ自由エネルギーであり、ここでの値は100℃におけるものである。

【0011】最初の観測においては、陽極酸化アルミニウムは比較的軽くポーラスであった。これよりも密度の高いアルミナ層の方が、エッチングしようとしているアルミニウム上の残留物よりもおそらくエッチングに対する耐性が高く、また更に、真空チャンバの内側での使用を困難にするアルミナ中への吸水を低減する。陽極酸化



ベーマイトは、次の反応からわかるように、 $BCl_3$  の存在下でも化学的に安定であり、



しかし、ベーマイトは硬質な材料ではなく、また脱水に対して安定ではない。この反応は陽極酸化アルミニウムのポアを充填するために有用ではあるが、陽極酸化後に高温の脱イオン水でシールをすることは、ここでの要求には不十分である。

【0014】高密度プラズマを利用するプラズマエッチリアクタを導入するに際し、耐腐食性コーティングの要請が近年高まっている。高密度プラズマ(HDP: high

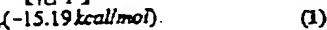
は、アルミニウム本体を電解液(例えば  $H_2SO_4$  15 vol. % 溶液)に浸漬し、アルミニウム本体を陽極として電源の一方の端子に接続し、他方の端子には電解液に浸漬した陰極を接続する。そして、DC電流を印加して、アルミニウムを電解的に陽極酸化する。陽極酸化部分の最初の数十ナノメートルの層は比較的高密度なバリアを呈している。しかし、陽極酸化部分の厚みが増すにつれて、比較的ポーラスな物質が生成する。陽極酸化浴の温度を下げれば、ポアのサイズを小さくすることができ、これでは厚い陽極酸化部分が必然的に、自然酸化物や初期のバリア層のもつ強固さを失うこととなる。

【0008】陽極酸化アルミニウムは、プラズマリアクタ、特にメタルエッチリアクタに使用する目的で開発されてきた。その中でも重要な目的は、陽極酸化チャンバ壁のエッチングを、アルミニウムのラインのエッチングから生じるアルミナベースの残留物よりも小さくすることであった。メタルエッチリアクタで陽極酸化アルミニウムのエッチングを行うことは特別な問題であり、何故なら、陽極酸化アルミニウムとは本質的にアルミナであり、アルミナを有効に除去するには、 $BCl_3$  を用いるべきだからである。

【0009】 $BCl_3$  と  $Al_2O_3$  の反応は下式のように発熱反応であり、

【0010】

【化1】



層の品質の向上のため、数多くの試みがなされてきた。

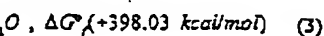
この試みの1つに、高温の脱イオン(DI)水を陽極酸化プロセスに用い、以下の反応で生成するベーマイト(ベーム石: boehmite,  $Al(OH)_3$ )の層で陽極酸化層をシール事が挙げられ、

【0012】

【化2】

【0013】

【化3】



density plasma) リアクタが、数多くの用途に対して開発されてきた。一般に、高密度プラズマとは、イオン化プラズマ密度が  $10^{11} cm^{-3}$  以上のものとして定義される。HDP(高密度プラズマ: high density plasma) メタルエッチリアクタの例としては、アブライドマテリアルズ社のデカップルドプラズマソース(DPS)メタルエッチチャンバ(Decoupled Plasma Source Metal Etch Chamber)が挙げられる。米国特許出願第08/2

96, 043号において、Tepmanらは、DPSリアクタチャンバの初期の態様を記載している。これに対応する欧州特許出願が、欧州特許出願第698, 915-A1として公開されている。ここで、市販品のDPSチャンバは、これとは構造上多少の変更がなされている。

【0015】市販品のDPSチャンバの概略が、図1の断面図に例示される。上側にある主たる処理コンパートメント10は、カーブしたセラミックドーム12と、このセラミックドーム12にシールを与える上ハウジングと、垂直方向に移動して、内向きに伸びる上ハウジング14の環状シェルフ18の中と係合しシールすることができる可動ベDESTAL壁16とによって、仕切られている。上ハウジング14は、下ハウジング20の上に載ってこれをシールし、また、ベローズ22が、下ハウジング20と、ベDESTAL壁16から下向きに伸びるステム24とをシールする。ドーム12の中央に電極19が配置されてもよい。下コンパートメント26はおもに、下ハウジング20の壁と、環状シェルフ18下エッジとにより画成される。プラズマ処理中は、可動ベDESTAL壁16は、上ハウジング14の環状シェルフ18と係合してシールを与えることにより、下コンパートメント22から上コンパートメント10をシールする。

【0016】ステム24の底部に接続されたパーティカルアクチュエータ28により、ベDESTAL壁16を移動させて、環状シェルフ18と係合離散ができるようになっている。パーティカルアクチュエータ28がベDESTAL壁16を下げウエハ30をその上面で受容するポジションまで下げれば、ロボットブレード（図示せず）により、下ハウジング20のロードロックスリット32及びスリットバルブ（図示せず）を介してウエハ30を下コンパートメントの中に搬送することができる。ベDESTAL壁16は、典型的には、電気信号を印加して静電引力を作用させることでウエハ30を選択的に保持する静電チャックを有している。ベDESTAL壁16の上にウエハが載置された後、パーティカルアクチュエータ28がベDESTAL壁16を持ち上げて、上コンパートメント10をシールしウエハを上コンパートメント10の中に配置させるようにする。

【0017】また、上ハウジング14は、一体型ポンプスタック40に接続するターボポート38を有している。ポンプスタック40の底部に接続する真空ポンプシステム42により、上コンパートメント10にポンピングを行い、また、下コンパートメント26が上コンパートメント10へ開いているときは下コンパートメントにもポンピングを行う。ポンプスタック40の上で上ハウジング14に固定されているボベツト弁44により、上コンパートメント10を真空ポンプシステム42から選択的に遮断することが可能である。

【0018】処理ガスとしては、アルミニウム用の代表的なものはBCl<sub>3</sub>を含有しており、これが、上ハウジ

ング14の頂部近くに進入するガスオリフィス46のそれぞれの半径方向内側の端部に固定される複数（典型的には4本）のガスノズル（図示せず）を介して、シール状態の上コンパートメント10の中に注入される。曲面ドーム12の周りに巻かれている誘導コイル48にRF電力を印加して、上コンパートメント10内に処理ガスの高密度プラズマを発生させる。また、ベDESTAL壁16にもRF電力を与え、また場合により曲面ドーム12に固定したカウンター電極にも与え、プラズマにバイアスを与え所望のウエハエッチング効果が得られるようにする。

【0019】上ハウジング14が更に明確に例示される図2を参照すれば、上ハウジング14は、大型で複雑な形状の部品であり、比較的難しい部分を含んでいる。これがアルミニウムアロイでできていれば、複雑な形状であっても製造コストを低く抑えることができ、また、陽極酸化はウェットプロセスであることからこれを比較的容易に行うことができる。

【0020】しかし、高密度BCl<sub>3</sub>プラズマを用いれば、陽極酸化アルミニウムのチャンバ壁に付随する問題が強調されることとなる。チャンバ壁の外周帯のガスジェットの周囲及びターボポート38の上部において、比較的高いアルミナエッチレイトが観測された。この地帯でアルミナエッチングが強く生じれば、通常の陽極酸化であれば、1週間ほどの定常的な使用でスポット的に陽極酸化部分が浸食されてなくなる。この時点で、チャンバの主要な部分を交換する必要性が生じる。

【0021】本発明者らは、図3に例示するように、DPSチャンバ内において、ドーム12の内側の様々な場所や、ターボポート38の近くのチャンバ壁14の上や、ベDESTAL壁16の上の窒化アルミニウムのダミーウエハ30の上（これは図示せず）に陽極酸化アルミニウム製のクーポン49を置き、これらの腐食速度を定量的に測定する試験を行った。チャンバの操業は、標準的なコマーシャルベースのレシピに従って行ったが、これは、360分間BCl<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub>及びArを供給し、この間の中で240分間RFをオンにした。ここに表示した数字は、時間当たりの陽極酸化物の腐食速度である。最も腐食が激しく生じたのは、チャンバ壁の上部でターボポート38に隣接したところであり、その地点で測定された陽極酸化物腐食速度は、1時間当たり3.3μmであり、許容されない高い速度であった。

【0022】高密度BCl<sub>3</sub>プラズマにおけるアルミニウムのエッチレイトを低減するには、エッチング処理ガスに窒素が含まれるようにすればよいことが見出された。高密度プラズマリアクタ内に、Cl<sub>2</sub>が約90sccm、BCl<sub>3</sub>が約75sccm、Arが約40sccmのアクティブコンポーネントを有するガスを流入させる一連の試験を行った。窒素を全く用いない場合は、陽極酸化物のエッチレイトの測定結果は、0.87~1.

4  $\mu\text{m/hr}$ であった。しかし、 $\text{N}_2$ を5~20 sccm添加した場合、腐食速度は76~130 nm/hrに下がった。

#### 【0023】

【発明が解決しようとする課題】しかし、エッチングガスに窒素を添加することは、2つの理由から好ましくない。エッチングの目的以外で何かガスを添加すれば、エッチングに対するプロセスの最適化が複雑になる。コマースペースで良好なプロセスとするためには、エッチングの均一性及び再現性を確保するため圧力、温度、ガス流量等に対して広いプロセス範囲（プロセスウィンドウ）が必要である。ガス系を複雑にすれば、ほぼ必然的にプロセスウィンドウが狭くなる。更に、窒素は塩素ベースのエッチングプロセスにおいてチャンバ壁に堆積物を蓄積させることが観測されている。この蓄積物は定期的に、手作業のクリーニングにより除去しなければならないものである。このようなクリーニングを行えばスルーットを下げ、操作時間が余計にかかり、またこれによりチャンバ内に粒子が持ち込まれることもある。

【0024】プラズマエッチングリアクタにおけるチャンバの腐食は、古くからの問題であり、改良材料や新規材料に対して多くの開発努力がなされてきた。しかし、従来技術で用いることができる材料では、高密度の $\text{BCl}_3$ と $\text{Cl}_2$ のプラズマの環境においては、許容できない高い腐食速度がみられる。陽極酸化物の試験について上述した条件と同じ条件の下で、種々の材料のクーボンに対して試験を行った。その結果を、下記の表1に示すが、ここでは標準サイズのクーボンに対して重量のロス

#### 【0025】

【表1】

物質	製造者	重量ロス (%)
アルミナ タイプ1	A	0.112
アルミナ タイプ2	A	0.256
アルミナ	B	0.262
テタニア	C	0.373
ポリカーバイド	D	0.239
ポリカーバイド (改良型)	D	0.278
サファイア		0.393

この結果は、壁面保護用の標準的な技術では、先進のメタルエッチャーに対して適当ではないことを示している。

#### 【0026】

【課題を解決するための手段】従って、本発明の目的は、プラズマリアクタ内の壁面その他の部品のための耐性を有する材料を見出すことにある。

【0027】本発明では、プラズマリアクタ内の壁面その他の部品は少なくとも、ボロンカーバイド（好ましくは $\text{B}_4\text{C}$ ）で構成される、プラズマに面する表面部を有している。ここでボロンカーバイドは、バルク材料であってもよく、あるいは裸の部材にコーティングした表面層であってもよい。ボロンカーバイドは熱スプレーないし溶射(thermal spray)によるものが有利である。

【0028】アルミニウムベースの材料に対するエッチャとして三塩化硼素(boron trichloride)を用いる場合のプラズマエッチングリアクタの壁にボロンカーバイドは特に有用であり、プラズマ密度が高くなるほど、この有用性は高まる。

【0029】腐食速度はチャンバの中の位置に大きく依存するため、いろいろな場所で測定を行うべきである。

【0030】場所によって腐食速度が変化するため、最も激しく腐食する場所では、ボロンカーバイドのコーティングとバルク部分を選んで用いてもよい。

【0031】自然酸化物がある点を除いてムクであるアルミニウム(bare aluminum)の表面にボロンカーバイドを溶射することが好ましい。しかし、下地のアルミニウムを陽極酸化の前に荒れ加工(roughening)した場合は、ボロンカーバイドを陽極酸化層の上に有効にスプレーすることができる。陽極酸化の部分がスプレーコーティングのために取り除かれる場合は、陽極酸化に先立ち遷移部分を取り巻くアルミニウム下地の帯を荒れ加工して、ムクのアルミニウムの上だけでなく陽極酸化部の狭い取り巻き部分の上にも、ボロンカーバイドをスプレーできるようにすることが好ましい。

#### 【0032】

【発明の実施の形態】本発明者らは、ボロンカーバイド（特に $\text{B}_4\text{C}$ ）が高密度 $\text{BCl}_3$ プラズマに耐性を有することを見出した。ボロンカーバイドは、半導体産業以外においてはよく知られた材料である。Engineering Properties of Carbides", Engineered Materials Handbook, vol.4, "Ceramics and Glasses" (Materials Information Society, 1991)の804~807頁、843~844頁において、Shaffer は、この材料の概略を述べている。この材料は、研磨材や、核反応器において熱中性子の減速材として用いられている。ストイキオメトリックな $\text{B}_4\text{C}$ は、炭素の質量分率が21.72%である。Shaffer によれば、市場に出ているボロンカーバイドのほとんどが $\text{B}_4\text{C}$ とグラファイトカーボンのコンポジット（複合材料）である。 $\text{B}_4\text{C}$ がボロンリッチな方になった場合に、ストイキオメトリックな $\text{B}_{13}\text{C}_2$ （炭素14.6wt%）が確認された。カーボンリッチの側では、ストイキオメトリックなものは確認されなかった。

50 硼素-炭素の相の線図によれば、炭素30wt%の場合



に共晶点(eutectics)は約2160℃であり、炭素2wt%では約1990℃である。これらの温度の低い方より低いところでは液相は存在せず、また、B<sub>4</sub>Cの融点は2450℃で与えられる。これらの様々な組成によれば、ボロンカーバイドの濃度における興味の対象となる範囲は炭素14~30%に拡がり、また、更に興味の高い範囲は18~25%であることが示される。B<sub>4</sub>Cの熱膨張係数は、約 $5.54 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である。その熱伝導率は、半導体プロセスで適用される温度では28~80W/m<sup>2</sup>・Kであり、室温での電気抵抗率の範囲は0.1~10ohm-cmである。このように電気抵抗率が低いため、エッチングプロセスでの要求に応じて、ボロンカーバイド製のチャンバ壁を接地しあるいはこれにバイアスを与えることが可能となる。

【0033】B<sub>4</sub>C及びSiCは共有結合性のカーバイドであり、またB<sub>4</sub>Cは斜方晶系結晶構造(rhombohedral crystallographic structure)を形成する。その他、Ti、Sr、Nb、Ta、Mo、W、Fe、Co及びNiを備える一般的なカーバイドは侵入型(interstitial)の、カーバイドである。共有結合性のカーバイドは、熱安定性と化学的安定性に大変優れ、また非常に硬い。

【0034】ボロンカーバイドは、市場で入手可能なものは少なくとも3つの形態があり、すなわち焼結品ないしホットプレス品、溶射品、CVD(chemical vapor deposition)品及びコンバージョンコーティングがある。

【0035】ホットプレスは焼結の一つの変形であるので、これら2つのプロセスはまとめて説明することにする。例えばTaniへの米国特許第5,081,077号や前出のShaffer、その他ここに引用している文献を参照できる。焼結により、ボロンカーバイドの粉体を固形化して1つの物体を形成するのであり、粉体の組成により焼結体の組成が決まる。B<sub>4</sub>C粉体は、米国カリフォルニア州サンタフェのハードフェースアロイズ社(Hardface Alloys Inc.)より入手可能である。改良タイプのB<sub>4</sub>C粉体の純度は、不純物の最大レベルで珪素2000ppm、鉄500ppm、アルミニウム270ppm、マグネシウム48ppmといった値で特性が与えられる純度レベルを有している。カスタムメイドの成形B<sub>4</sub>C焼結品の供給者としては、米国カリフォルニア州オレンジ郡のセラダイン社(Ceradyne Inc.)が挙げられる。

【0036】焼結によれば、チャンバのほとんどの部品を始めとして、複雑な形状のものを形成することができる。しかし、B<sub>4</sub>Cの焼結は加圧下で行う必要があることに鑑みれば、複雑さの低い形状のものを形成し、加工の公差に適合するようにこの焼結体を機械加工することが好ましい。図1、2の上ハウジング14では、アルミニウム陽極酸化のひどい腐食にさらされるのは一部分だけであることがわかっている。このため、上ハウジング14においてターボポート38の上方の部分はスパーサーリング50(図4に斜視図を图示)として別個に形成

することが好ましく、このスパーサーリングを、縦に切り取ったような上ハウジング14とセラミックドーム12との間に配置し、これら三者の間には適切な真空シールが設置される。必要に応じて、ガスオリフィス52をリング50に形成してもよいが、これらの配置を移しても、プロセスに影響を与えないかあるいは腐食が陽極酸化した上ハウジングに移らない場合には、機械加工容易なアルミニウム製のハウジング14にこれらを移すことが好ましい。

【0037】ホットプレスB<sub>4</sub>Cスパーサーリングは、図1のチャンバ固有の物体として得られていた。これはノズル穴を有しておらず、ダイヤモンドチップツールで環状の端面の1つにリンググループが形成されていた。

【0038】ボロンカーバイド表面を得る2つめの方法は、予め所望の形状に成型した基板の上にボロンカーバイドの比較的薄い層を溶射(熱スプレー)する方法である。

【0039】熱スプレーとは、PawlowskiのThe Science and Engineering of Thermal Spray Coatings (Wiley, 1995)の28~52頁に記載されるように総括的な語であり、様々なプロセスが含まれる。これらの方法の多くは、所望の最終組成を有する粉体(ここではボロンカーバイド、好ましくは高純度B<sub>4</sub>C)を用いるものである。

【0040】フレイムスプレー(火炎スプレー、フレイム溶射)では、可燃ガスに粉体を混入し、これをコーティングしようとする基板の方に向けて、高温のガスの火炎の中に高速で噴出させる。粉体は溶融状態で基板に到達する。高速酸素燃料スプレー(high-velocity oxy-fuel spraying)では、粉体を燃料流の中に混入させる。

【0041】雰囲気下でのプラズマスプレーでは、2つの電極の間を高速で通過する不活性ガス流に粉体を混入させる。非常に高い有効温度下で電極にバイアスを与え、ガスのプラズマ(ガス放電)を形成する。プラズマで加熱されたガス及びこれに伴伴する粉体は、コーティングしようとする基板の方に進む。真空プラズマスプレーでは、真空中を基板の方に向かって進むプラズマビームに粉体を混入させる。プラズマスプレーの供給は、米国オハイオ州デイトンのAPSマテリアルズ社(APS Materials, Inc.)で受けることができる。

【0042】デトネーションガン(detonation-gun)スプレーでは、粉体と燃焼ガスをガンバレルと類似のバレルの閉端に供給し、スパークプラグによりガスに点火し、バレルの開端から基板の方に向けて、爆発したガスを排出してこれに伴伴する溶融粉体を噴出させる。デトネーションガススプレーは、米国インディアナ州インディアナポリスのプラクセアエスティー社(Praxair S.T., Inc.)から商品名D-gun coatingとして入手可能である。

10

20

30

40

50



【0043】このような熱スプレー（溶射）を様々に変形することが可能であり、その場合には、上述のプロセスと同様に、およそ任意の組成の粉体を上述の高温ガス流の中で溶融点よりも高くなるように加熱する。得られた高速ガス流及びこれに伴伴する溶融粉体材料が、コーティングしようとする基板に衝突する。溶融粉体は基板と接触して固化し、この粉体材料のコーティングを形成する。

【0044】溶射の多くの形態は、経済的に行うことが可能である。しかし、これらにおいては一般に、サイズが少なくともハンドガンと同等である比較的大型のスプレーガンを必要とし、また、スプレーの角度についてはコーティング面にほぼ垂直にすることが必要であり、あるいは、プロセスによっては視射角よりも大きな角度とすることが必要である。そのため、中程度のサイズで形状の複雑な部品のコーティングでは問題が生じていた。例えば、図1、2のターボポート38や上ハウジング14内のポンプスタック40の内側のコーティングは、非常に困難である。

【0045】しかし、内側の円筒面で激しい腐食にさらされるのはターボポートの上方の環状帯のみであることを本発明者らは見出した。この発見に基づき、陽極酸化アルミニウムとボロンカーバイドを組み合わせたインナーコーティングを有するアルミニウム製上ハウジングを試作し試験を行った。図3に例示されるように、チャンバ内部の腐食やその他の影響を測定するために広い間隔で配置した試験片から得られた重要なデータによれば、本発明の試験手順の有用性が示された。

【0046】1つのアルミニウムハウジング14の一部が図5に例示されるが、これは、上リムにリンググループ53が機械加工されている。上ハウジングは、この上リムを除いて全ての側面が厚さ約75 $\mu$ mの標準的な陽極酸化層54で陽極酸化され陽極酸化後に脱イオン水でシールがなされている。上リムの上については、リンググループ53の形成の際、陽極酸化部が機械加工により取り去られている。また、一方の側部では陽極酸化部が取り去られてニッケルプレーティング55で置き換えられ、チャンバ部品間の電気的接触を与えている。

【0047】しかし、従来からのスムーズな陽極酸化アルミニウムは溶射ボロンカーバイドに対しての良好なベースは与えず、スムーズな陽極酸化アルミニウムの上の陽極酸化部からはボロンカーバイドが容易に剥がれてしまう。アルミナ（酸化アルミニウム）は非常に硬い材料であり高速のスプレー材料の接着に抵抗すると考えられている。アルミニウムは軟らかくボロンカーバイドが容易に接着できるため、この上にボロンカーバイドをスプレーすることが好ましい。従って、激しい腐食にさらされる上ハウジング14の環状帯56をマスクして隠し、グリットブラストにより帯56の中の陽極酸化層54を取り去る。そして、環状帯54及びその少し外側に向け

てB<sub>4</sub>Cを溶射し、上ハウジング14のアルミニウムの上にB<sub>4</sub>C層58を形成する。溶射コーティングは厚さ5~10mil（125~250 $\mu$ m）に形成され、これは下記のような低い腐食速度から鑑みて適切であるように思われる。アルミニウムはグリットブラストと溶射の間にさらされて、速やかに自然酸化物層を形成するが、溶射層54に対する良好なベースを与えることが示された。

【0048】数多くの試験クーポン（試験片）に溶射を行った。試験片の1つの走査電子顕微鏡（SEM）の顕微鏡写真を図6に示すが、これは、アルミニウムアロイA16061-T6の基板にB<sub>4</sub>Cを厚さ約400 $\mu$ mでプラズマスプレーしたものである。コーティング後、試験片を切断し、露出したエッジを研磨した。左側にはアルミニウム基板が見えており、その表面粗さは、グリットブラストにより50~70 $\mu$ mであった。荒れ加工を必要とせずに、アルミニウム上への溶射コーティングの付着性を向上させると考えられる。一般に、荒さはボロンカーバイドコーティングの厚みよりも小さくあるべきである。右側の材料は、サンプルの切断に用いた装着材料である。このボロンカーバイドでは、アルミニウムに穴を開けているのが示され、これは、研磨のプロセスにおいてボロンカーバイドから粒子が剥がれ落ちたために生じたものであるが、空洞化は比較的スムーズな自由表面の方にに向かって低下している。ムクのアルミニウムの上にプラズマスプレーしたB<sub>4</sub>Cの表面剥離試験（ピールテスト）では、剥離強度が1000psi（7x10<sup>6</sup>Nt/m<sup>2</sup>）と強いことが示された。

【0049】しかし、陽極酸化層54のエッジの上のB<sub>4</sub>C層58のテール60では、更に深刻な問題が生じる可能性がある。B<sub>4</sub>Cは陽極酸化アルミニウムから剥離しやすいことがわかっているため、テール60が剥離しないかどうか定かではない。剥離が少しでも生じればB<sub>4</sub>CがB<sub>4</sub>Cをアンダーカットし、その結果ムクのアルミニウムが攻撃を受けてしまう。

【0050】この問題を軽減するため、陽極酸化に先立ち、チャンバ壁14の露出帯56の想定される端部を囲む帯62の中を荒れ加工する。荒れ加工された帯62は、陽極酸化層54と露出帯56の間の想定される境界で、ボロンカーバイドがムクのアルミニウムの上にスプレーされるだろう場所にわたって伸びている。これは、ボロンカーバイドのテール60に適合するように、陽極酸化部54の残されたままの領域の下にある大部分を含めるべきである。また、ガスノズル穴52のそれぞれの周りの小さな環状帯を荒れ加工し、B<sub>4</sub>Cをノズル穴52の周りと同様にスプレーする。荒れ加工は、約100~150マイクロインチ（2.5~3.8 $\mu$ m）の表面仕上げRaとなるよう、グリットブラストを用いて行われるが、この荒れ度は100~300マイクロインチ（2.5~7.6 $\mu$ m）といったもっと広い範囲でも有

効である。次いで、荒れ加工したアルミニウムを厚さ約60~75 $\mu\text{m}$ で陽極酸化した際、陽極酸化の表面もこれに対応して荒れている。荒れ加工した陽極酸化物の上のスプレーによるB<sub>4</sub>Cコーティングの剥離強度は上昇したことが、実験により確かめられた。ムクの荒れ加工したアルミニウムのコーティングについての上述の結果によれば、荒れ加工したアルミニウムの上に有限の厚さの一体の陽極酸化層を形成することができれば、更に荒れ度が大きくても有効であることが示された。

【0051】アルミニウム上ハウジング14が、図2の斜視図に示される一般的な構造で作製された。点ハッチングの領域58はB<sub>4</sub>Cスプレーコーティングの領域を示している。

【0052】陽極酸化アルミニウムの上にボロンカーバイドをスプレーコーティングすることの実現性を例証するため、試験片を作製した。図7は、左側の荒れ加工したアルミニウムアロイ基板を示しており、基板上の陽極酸化物は約25 $\mu\text{m}$ であった。基板の荒れは、陽極酸化の間に広がっている。次いで、B<sub>4</sub>C層を厚さ225 $\mu\text{m}$ で陽極酸化物の上にプラズマスプレーした。この表面は、陽極酸化物のそれと較べて比較的スムーズである。ここで、一番右側の物質は、サンプル載置のためだけのものである。図7の顕微鏡写真では見えないが、陽極酸化物に隣接する部分で大きな空洞化が生じている。しかし、図7の顕微鏡写真の5倍の倍率の図8の顕微鏡写真で示されるように、空洞化はB<sub>4</sub>Cの上面に向かって低下する。

【0053】また別の具体例においては、陽極酸化物を取り除かず、チャンバ壁のうちB<sub>4</sub>Cをスプレーしようとする部分を陽極酸化に先立ち荒れ加工する。得られた溶射B<sub>4</sub>Cコーティングは陽極酸化物に適切に接着したことが観測された。

【0054】ボロンカーバイドを陽極酸化アルミニウムのない場所を選択的に堆積させることは特にコスト面で有効である。比較的安価な溶射であっても、従来のスプレーガンで容易に行える比較的小さな面積にのみ行う必要がある。

【0055】本発明者らの知る限り、ボロンカーバイドをアルミニウムの上に堆積させたことはない。

【0056】ボロンカーバイド面を形成するための第3の方法は、化学気相堆積(CVD)によりボロンカーバイドを堆積させる方法である。熱堆積(サーマルデポジション)によるB<sub>4</sub>C膜の堆積は、Stintonらにより"Advanced Ceramics by Chemical Vapor Deposition Techniques", American Ceramics Society Bulletin Vol.67, no.2, 1988の350~55頁に説明されている。前駆体ガスはBCl<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub>及びH<sub>2</sub>であり、熱堆積温度は1200~1400℃である。熱堆積CVDのサプライヤーは、米国カリフォルニア州ロサンゼルス市のウルトラメット社(Ultramet Inc.)を挙げることができる。ボ

ロンカーバイドは、他の様々な材料と同様に、プラズマ励起CVDプロセスで堆積させることが可能である。ボロンカーバイドのPECVD(プラズマ励起CVD)に対する前駆体としては、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>とCH<sub>4</sub>が知られている。プラズマCVDを用いることにより、溶融点が更に低い基板を用いることが可能となる。B<sub>4</sub>Cに対する前駆体としてBCl<sub>3</sub>を用いていることは、B<sub>4</sub>CがBCl<sub>3</sub>にエッチングされないだろうことを示している。

【0057】B<sub>4</sub>CのCVD膜を、グラファイトクーボンの上で熱成長させた。この1つのSEM顕微鏡写真を図9に示す。左側にグラファイト基板がある。B<sub>4</sub>Cは、厚さ約180 $\mu\text{m}$ にCVD堆積させた。右側の物質は、載置のみのためのものである。この顕微鏡写真によれば、グラファイト基板が比較的スムーズであるのに対し、CVDボロンカーバイドの表面は高さ約30 $\mu\text{m}$ の凹凸を有している。CVD B<sub>4</sub>C膜を600グリットのシリコンカーバイドポリシングペーパーで研磨することにより、非常にスムーズな面を得ることができることを、本発明者らは見出した。このように、プラズマリアクタの内部のB<sub>4</sub>C層は、ルーティン的なチャンバクリーニングにより容易に拭き去ることができる。CVDボロンカーバイドについて更に多くのプロセス開発を行って、このでこぼこを低減又は排除できるようにすることが期待されている。

【0058】ボロンカーバイド表面を形成する第4の方法は、表面の改質(surface conversion)であり、ここでは、下地の基板を気体又は液体の反応物と反応させて、基板の上にボロンカーバイドのコーティングを生成する。例えば、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をグラファイトと反応させて、ボロンカーバイドを生成する。このコーティングプロセスの一般的なタイプの一例が、米国特許第5,250,324号に開示される。改質コーティングの供給は、日本国東京の日立化成から受けることができる。

【0059】本発明と比較例の双方に対して数多くのクーボン(試験片)を作製し、これらを同じBCl<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub>及びArの高密度プラズマに4時間曝露した。ここには、チャンバコーティングに対するデータも含まれる。これらサンプルでの最大腐食速度を表2に示す。

【0060】

【表2】

物質	形態	最大腐食速度 ( $\mu\text{m/hr}$ )
$\text{B}_4\text{C}$	バルク	$<0.025$
$\text{B}_4\text{C}$	チャンバ壁への プラズマスプレー 純度93%の $\text{B}_4\text{C}$	$<0.025$
$\text{B}_4\text{C}$	アルミニウムクーボン へのプラズマスプレー 純度99.7%の $\text{B}_4\text{C}$	$<0.025$
$\text{B}_4\text{C}$	アルミニウムクーボン へのD-ガン	$<0.025$
$\text{B}_4\text{C}$	グラファイトクーボン へのCVD	$<0.025$
$\text{ZrO}_2$	7 $\mu\text{m}$ へのD-ガン	0.38
陽極酸化	脱イオン水シール	2.84
陽極酸化	C-278 アロイ	1.78
$\text{Al}_2\text{O}_3$	アルミニウムへの プラズマスプレー	0.84
$\text{Al}_2\text{O}_3$	D-ガン	1.91
$\text{Al}_2\text{O}_3$	SD-ガン	0.86
$\text{Al}_2\text{O}_3$	陽極酸化物への SD-ガン	2.18

これらから、 $\text{B}_4\text{C}$ は他の従来材料と比較して腐食速度が非常に低いことがわかる。本発明者らの実験では、 $0.025 \mu\text{m/hr}$ よりも低い腐食速度は測定不能であった。厚さ $250 \mu\text{m}$ の $\text{B}_4\text{C}$ スプレーコーティングに対してこのような腐食速度であれば、最短の穿孔寿命は操業10,000時間となる。

【0061】 $\text{B}_4\text{C}$ の耐腐食性の大部分を有していると思われる代替可能な材料としては、窒化珪素（シリコンナイトライド）、特に $\text{Si}_3\text{N}_4$ が挙げられる。初期のクーボン腐食試験では、 $\text{BCl}_3$ 高密度プラズマ内でこれら2つの物質はほぼ同じエッチング速度であったことが示された。窒化珪素は、バルクの形態とコーティングの形態の両方で入手可能である。バルクの窒化珪素は、焼結で形成することが可能である。窒化珪素の膜は、半導体集積回路において広く用いられており、窒化珪素のための熱CVDやプラズマ励起CVDは開発が十分に進んだ技術である。あるいは、窒化珪素膜は、前述の如きプロセスにより溶射することもできる。このように、窒化珪素はここに記載する全ての用途に対してボロンカーバイドに十分に代替し得るものである。窒化珪素がボロンカーバイドと較べて不利な点は、アルミナと較べて電気抵抗率が非常に高いことである。従って、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ のチ

ャンバ壁は、電氣的に制御することができない。

【0062】真空チャンバの内側のコーティングに対して考慮すべき重要な事は、水の吸収量である。半導体処理に用いるプラズマリアクタは、清浄性を維持することが必要であるため、定期的にウェットクリーニングを行う必要がある。クリーニングプロセスの間に過剰な量の水を壁が吸収した場合は、ポンプ排気により所望の層に対する真空状態に戻すには数時間を要するだろう。焼結クーボンとプラズマスプレークーボンに対して一連の実験を行った。これらクーボンを1時間熱湯で煮沸し、130℃の空气中で3時間加熱し、形成されやすい白い堆積物を拭き取って取り除いた。この試験手順の前後での重量を比較し、表面積で規格化した。本発明のサンプルでは、 $0.0009 \sim 0.0018 \text{ g/cm}^2$ の範囲の吸水が示され、これは大変良好であると考えられる。操作上、ウェットクリーニング後でも $\text{B}_4\text{C}$ コーティングチャンバはポンプ排気により迅速に高真空とすることができたことが見出された。

【0063】標準的な陽極酸化リアクタチャンバを用いるエッチングプロセスを提供することについて、甚大な開発が行われてきた。陽極酸化表面をボロンカーバイドに置き換えてもプロセスに最小限の影響しか与えない場合では、本発明のボロンカーバイドリアクタの受け入れが大きく進むことであろう。この理由で、従来技術の陽極酸化チャンバとプラズマスプレー $\text{B}_4\text{C}$ で壁を覆ったリングを有するチャンバの両方で、標準的なメタルエッチングレシビを用いて行った。このエッチングレシビには、チャンバ圧力約12トルで $\text{BCl}_3$ 、 $\text{Cl}_2$ 及びArを用いることが含まれる。誘導結合プラズマ電源電力は約1500ワットであり、145～200WのRF電力でベDESTALにバイアスを与えた。ボロンカーバイドチャンバは、アルミニウムエッチレートがわずかに低く、酸化物エッチレートがわずかに高かった。エッチング均一性は、ボロンカーバイドチャンバの方が多少高かった。曝露したアルミニウムラインの縦プロファイルとスムーズさは、これら2つのリアクタ差はなかった。アルミニウムとフォトンジストの間の選択性は、約5%下がった。両方のリアクタとも、残留物のないアルミニウムエッチングが実現された。粒子試験によれば、ボロンカーバイドコーティングは粒子数を実質的に増加させないことが示された。ウエハのメタルコンタミネーションは許容されるものである。

【0064】陽極酸化アルミニウムの上に $\text{B}_4\text{C}$ を均一にコーティングしたチャンバを用いて、同様の処理の比較試験を行った。ここでも、最小限の差しか観測されなかった。

【0065】これらの結果に基けば、ボロンカーバイドは標準的なメタルエッチングプロセスに対して最小限の影響しか与えないことがわかる。

【0066】主要な実施例ではメタルエッチリアクタ用

のアルミニウムチャンバを用いていたが、本発明はこれに限定されることはない。ここでのアルミニウムベースの材料とは、陽極酸化によりアルミナを生成することが出来るアルミニウムコーティング材料を含むことを意味するものである。アルミニウムベースの材料は、アルミニウムアロイだけでなくほぼ純粋なアルミニウムをも含むものである。アルミニウムアロイは、アルミニウム原子が少なくとも90wt%に銅や珪素等の成分を含む材料を含むものと理解される。

【0067】しかし、ステンレスその他のスチール等の別の材料でボロンカーバイドをコーティングしてもよい。グラファイトは基板として既に説明した。

【0068】三塩化硼素は特に強力なエッチャントであるが、その他のプラズマプロセスが持ち込むチャンバの問題は、本発明により有利に対処できるものである。

【0069】ここまでチャンバ壁について本発明を説明してきたが、プラズマリアクタ内の他の部品、例えば静電チャック、ウエハクランプ、プラズマフォーカスリング、プロセスガス用のノズルやシャワーヘッド等について、本発明の利益を享受することが可能である。また、本発明では、プラズマソースとメインの処理チャンバへの導管を遠隔とすることも可能である。遠隔のプラズマソースは、メインチャンバに処理ガスを導入するに先立ち、この処理ガスの少なくとも一つの成分を励起してプラズマにする。

【0070】

【発明の効果】このように、本発明によれば、低コストでフレキシビリティが高く、プラズマプロセスに最小限の影響しか与えない方法を用いることにより、コストの問題を大幅に低減する。プラズマの腐食性に対して、チャンバ壁やチャンバ内の部品は比較的長い寿命が確保さ

れる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明を適用するプラズマリアクタの模式的な断面図である。

【図2】図1のプラズマリアクタの一部の斜視図であり、ここでは、図1は1-1線に沿ったものであることを示す。

【図3】腐食試験のためのプラズマリアクタ内のクーポンの配置を示す図である。

【図4】プラズマリアクタ内で用いるために形成されたボロンカーバイド部材の斜視図である。

【図5】熱スプレー（溶射）で部分的にコーティングした部材の斜視図である。

【図6】ムクのアルミニウム(bare aluminum)の上に溶射したボロンカーバイドの顕微鏡写真である。

【図7】陽極酸化アルミニウム(anodized aluminum)の上に溶射した顕微鏡写真である。

【図8】陽極酸化アルミニウム(anodized aluminum)の上に溶射した顕微鏡写真である。

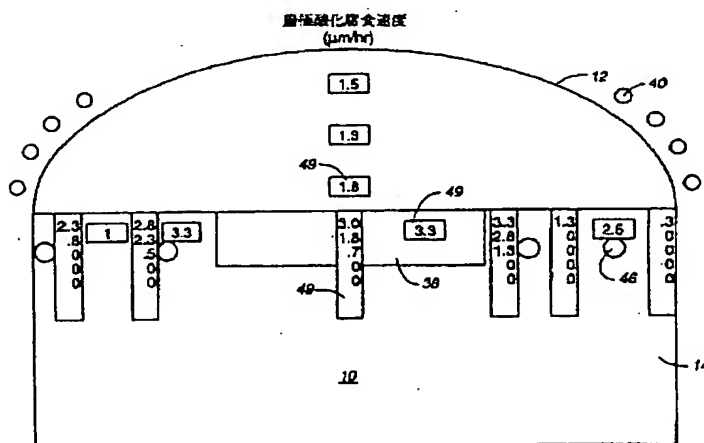
【図9】アルミニウムの上にCVDで堆積したボロンカーバイドの顕微鏡写真である。

【符号の説明】

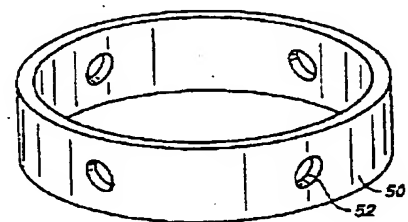
10…処理コンパートメント、12…セラミックドーム、14…上ハウジング、16…ベDESTAL壁、18…シェルフ、20…下ハウジング、22…ベローズ、24…システム、26…下コンパートメント、38…ターボポート、50…スーパサーリング、52…ガスオリフィス、53…Oリンググループ、54…陽極酸化コーティング、55…ニッケルプレーティング、58…B<sub>4</sub>C層。

30

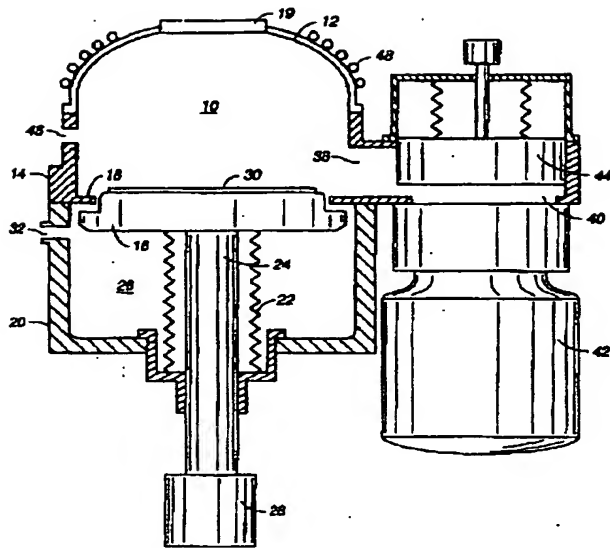
【图3】



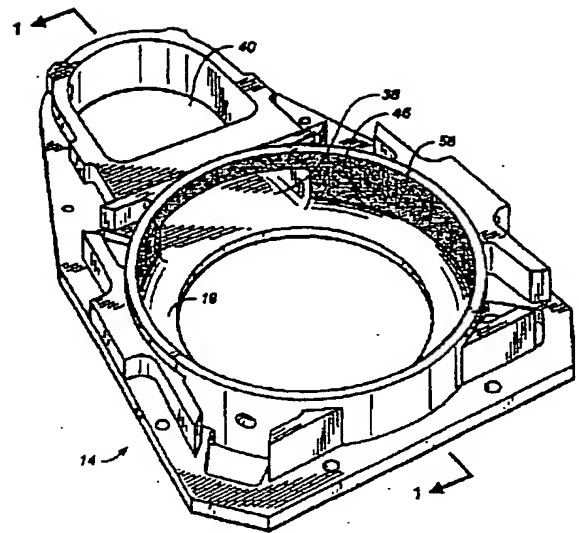
【例 4】



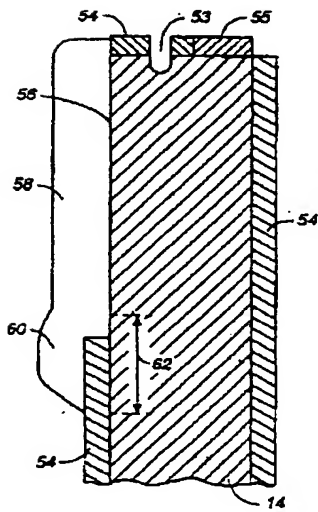
【図1】



【図2】

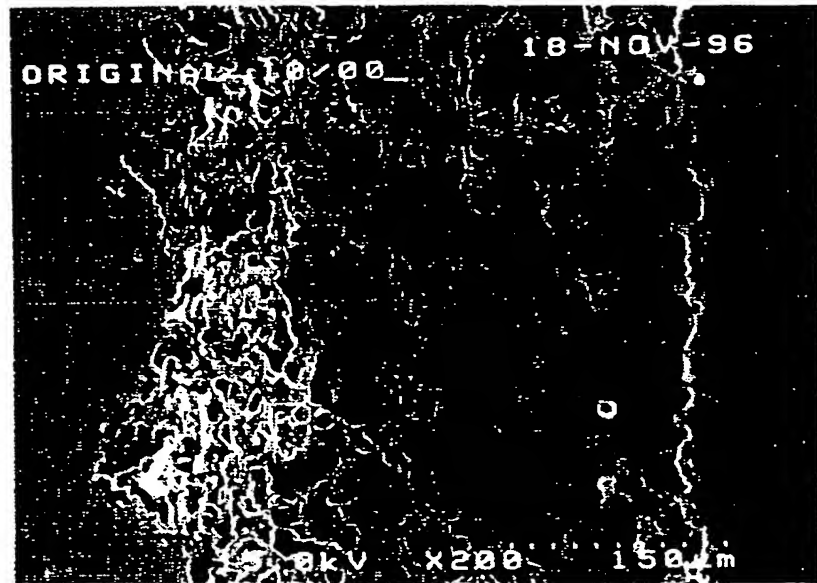


【図5】



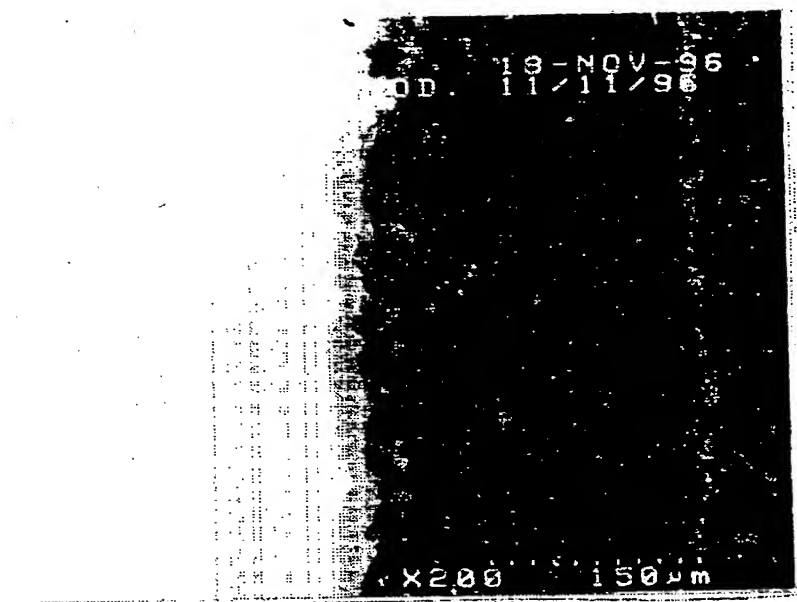
【図6】

図面代用写真



【図7】

図面代用写真



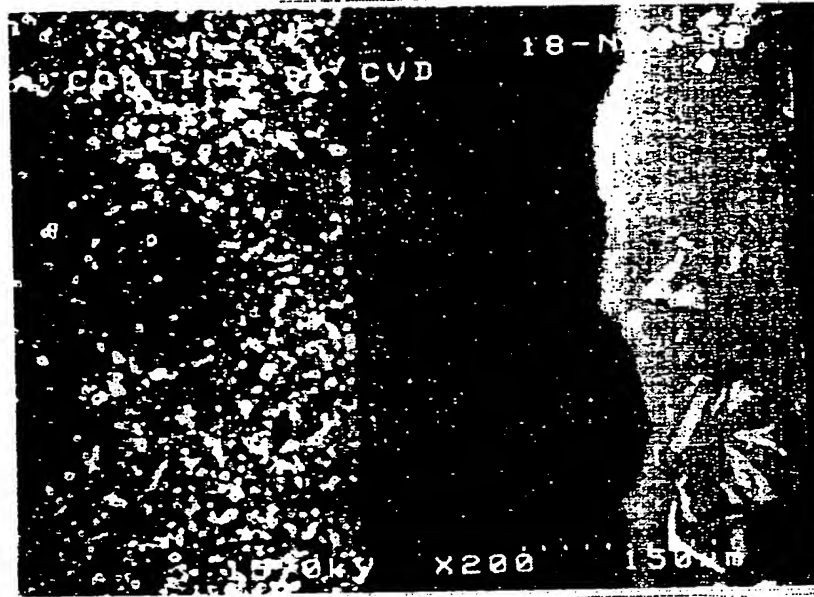
【図8】

図面代用写真



【図9】

図面代用写真



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

// C O I B 31/36

H O I L 21/02

F I

H O I L 21/02

Z

21/302

B

(72)発明者 ニアンシ ハン

アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
 サニーヴェイル, アノ ヌエヴォ アヴ  
 エニュー 395, ナンバー1213

(72)発明者 スティーヴ エス. ワイ. マック  
 アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
 プレザントン, モンテヴィーノ ドライ  
 ヴ 878

(72)発明者 ゲラルド ゼヤオ イン

アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
 クパティノ, ビリチ プレイス 10132